

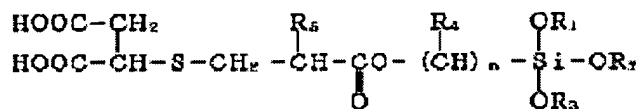
2002/G-002  
Abs**REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP6234896  
**Publication date:** 1994-08-23  
**Inventor:** TOMITA HIROYUKI; others: 03  
**Applicant:** SHOWA DENKO KK  
**Classification:**  
 - **International:** C08L23/26; C08K9/06; C08L23/10; C08L77/00  
 - **European:**  
**Application number:** JP19930021253 19930209  
**Priority number(s):**

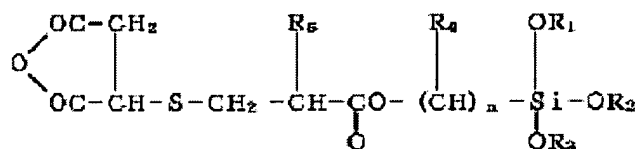
**Abstract of JP6234896**

**PURPOSE:** To obtain a reinforced polyamide resin composition which can be used as a radiator tank for motor cars because of its excellent water resistance, solvent resistance and high tensile strength by blending polyamide resin, modified polyolefin, polypropylene resin and inorganic fillers in specific ratios respectively.

**CONSTITUTION:** The composition comprises (A) 100 pts.wt. polyamide resin such as nylon 66 or nylon 6, (B) 0.5 to 100 pts.wt. modified polyolefin, preferably grafted polyolefin, or modified polyolefin terpolymer, (C) 0 to 150 pts.wt., preferably 5 to 100 pts.wt. polypropylene resin and (D) 50 to 300 pts.wt., preferably 80 to 250 pts.wt. inorganic filler, preferably glass fiber treated with succinic acid (its anhydrided) of formula I or formula II (R1 through R3 are 1-10C alkyl; R4 to R5 are H, methyl; n is 1 to 15) or its anhydride.



I



II

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234896

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J		
C 0 8 K 9/06	K F U	7242-4 J		
C 0 8 L 23/10	L C G	7107-4 J		
	L C V	7107-4 J		
77/00	L Q S	9286-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-21253	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 2 月 9 日	(72)発明者	富田 浩幸 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3 番 2 号 昭 和電工株式会社川崎樹脂研究所内
		(72)発明者	武田 正 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3 番 2 号 昭 和電工株式会社川崎樹脂研究所内
		(72)発明者	松岡 久美子 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3 番 2 号 昭 和電工株式会社川崎樹脂研究所内
		(74)代理人	弁理士 寺田 實
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐水性、耐溶剤性に優れ、かつ、良好な引張強度を有する強化ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリアミド樹脂 100重量部、

(B) 変性ポリオレフィン0.5～100重量部、

(C) ポリプロピレン樹脂 0～150重量部および

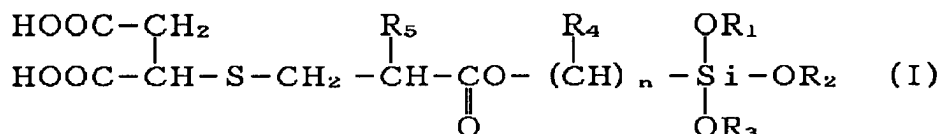
(D) メルカプトシラン基を有するコハク酸系またはコハク酸無水物系化合物により表面処理された無機充填剤 50～300重量部からなるポリアミド系樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

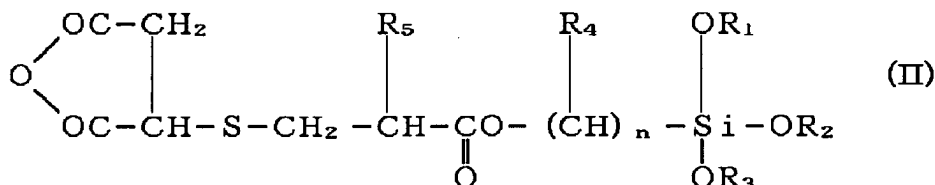
【請求項1】 (A) ポリアミド樹脂 100重量部、  
(B) 変性ポリオレフィン 0.5～100重量部、  
(C) ポリプロピレン樹脂 0～150重量部および  
(D) 下記 (I) または (II) 式で示されるコハク酸系

またはコハク酸無水物系化合物により表面処理された無機充填材 50～300重量部からなる強化ポリアミド樹脂組成物。

【化1】



【化2】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  はそれぞれ単独に炭素数1～10のアルキル基を、 $\text{R}_4$  および  $\text{R}_5$  はそれぞれ単独に水素またはメチル基を、 $n$  は1～15の整数を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐水性、耐溶剤性に優れ、かつ、引張強度も良好な、特に自動車用ラジエータータンクに好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂は、その物理的、化学的特性が優れていることにより、合成繊維、フィルム、各種成形材料として多方面にわたり広く利用されている。しかし、その反面、耐衝撃性が低い点、および吸水性を有するため、時間の経過とともに成形品の寸法変化および機械的強度の低下が生ずるという欠点を有する。

【0003】 これを改良する方法として、従来からポリアミド樹脂にオレフィン重合体および不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリオレフィンを配合した組成物が提案されている（例えば、特公昭42-12546号公報、特公昭45-30945号公報、特公昭50-7636号公報など）。さらには、無機充填材で強化した組成物として、自動車部品、電気・電子部品、機械部分野で広

く実用化の検討がなされ、一部では実用化されている。

【0004】

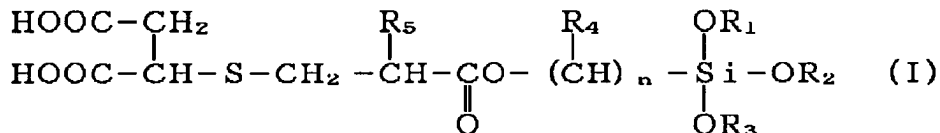
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の組成物においても、耐水性および耐溶剤性がまだ十分でないという問題があり、成形材料としての用途が限定される場合も見られる。以上のことから、本発明は、ポリアミド樹脂が本来有する優れた諸特性を損なうことなく、優れた耐水性と耐溶剤性を有し、かつ引張強度も良好なポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、無機充填材の表面処理剤として特定のコハク酸系化合物を用いることにより上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) ポリアミド樹脂 100重量部、(B) 変性ポリオレフィン 0.5～100重量部、(C) ポリプロピレン樹脂 0～150重量部および (D) 下記 (I) または (II) 式で示されるコハク酸系またはコハク酸無水物系化合物により表面処理された無機充填材 50～300重量部からなる強化ポリアミド樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【化3】



【0007】

【化4】



5. 0重量部を目安とすればよい。

【0015】このようなグラフト変性ポリオレフィン  
は、ポリオレフィンに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸または  
その誘導体がグラフトした構造となっているが、グラフト  
した官能基（つまり $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸または  
その誘導体に由来するカルボキシル基など）の数（濃  
度）が一定のものでもよいが、異なる官能基数のものあ  
るいはグラフトされるポリオレフィンの種類の異なるも  
のの混合物とすることが好ましい。特に、グラフト付加  
量を0.05～5重量%の範囲で選定することが好まし  
い。このように官能基数やポリオレフィンの種類に幅な  
いし分布をもたせることにより、ポリアミド中の分散相  
であるプロピレン樹脂の粒径分布が広がり、得られるポ  
リアミド組成物の耐衝撃性、耐熱性、耐剥離性、さらに  
その他の物性の向上が一層顕著になる。

【0016】一方、前記(b)の三元系変性ポリオレフ  
インについて、オレフィンモノマーは、種々あるが、好  
ましくはエチレン、プロピレン、ブテン-1、メチルペ  
ンテン-1などであり、とりわけエチレンが好ましい。  
また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体とし  
ては、前述したものと同様である。この三元系変性ポリ  
オレフィンの製造は、通常の場合を用い得る。この  
際に用いる各化合物の使用量は、状況に応じて適宜選定  
すればよく特に制限はないが、通常はオレフィン100  
重量部に対し $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導  
体1～5重量部およびメタクリル酸エステルまたはアク  
リル酸エステル8～25重量部を目安とすればよい。

【0017】このような三元系変性ポリオレフィンは、  
オレフィン単位と、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはそ  
の誘導体の単位ならびにメタクリル酸エステルまたはア  
クリル酸エステルの単位がランダムまたはブロック共重  
合した構造となっているが、共重合した官能基（つまり  
 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体に由来する  
カルボキシル基など）の数（濃度）が一定のものでもよ  
いが、異なる官能基数のものあるいはポリオレフィン単  
位の種類の異なるものの混合物とすることが好ましい。  
この場合、特に三元系変性ポリオレフィン中の $\alpha$ 、 $\beta$ -  
不飽和カルボン酸またはその誘導体単位の含量が、0.  
05～10重量%であることが好ましい。

【0018】本発明の組成物における変性ポリオレフィ  
ンの配合量は、ポリアミド樹脂100重量部に対し0.  
5～100重量部である。変性ポリオレフィンの配合量  
が0.5重量部未満では、所望の物性が付与できない。  
一方、100重量部を超えると、逆に諸物性が低下する  
恐れがある。

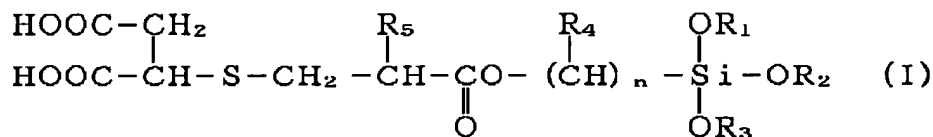
【0019】また、本発明で使用するポリプロピレン樹  
脂は、プロピレンの単独重合体およびプロピレンと他の  
 $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。ここで共重合体と  
はランダムまたはブロックの共重合体が含まれる。他の  
 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1  
などが挙げられる。また、これらのポリプロピレン樹脂  
は2種以上を併用することができる。さらに、該樹脂に  
は、オレフィン系の共重合体ゴム、例えばエチレン-プ  
ロピレンゴム、エチレン-ブテンゴム、プロピレン-ブ  
テンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体  
ゴムなどを少量含有させたものであってもよい。ポリプ  
ロピレン樹脂の分子量は、特に制限するものはないが、  
通常MFRが1～20g/10分のものが好適である。

【0020】本発明の組成物におけるポリプロピレン樹  
脂の配合量は、ポリアミド樹脂100重量部に対し0～  
150重量部であり、好ましくは5～100重量部であ  
る。すなわち、本発明の組成物では、ポリプロピレン樹  
脂は配合しなくてもよいが、配合することによりさらに  
優れた耐水性および耐溶剤性を発揮する。ポリプロピ  
レン樹脂の配合量が150重量部を超えると、得られる組  
成物の耐熱性、機械的強度などの物性が低下する。

【0021】なお、本発明の組成物に要求する物性のう  
ち、吸水性および耐塩化カルシウム性を重視する場合  
は、変性ポリオレフィンとポリプロピレン樹脂の合計配  
合量を、ポリアミド樹脂の配合量より多くすることが効  
果的である。また、耐熱性を特に期待する場合には、  
ポリアミド樹脂の配合量の方を多くすることが好まし  
い。

【0022】さらに、本発明における無機充填材は、下  
記(I)または(II)式で示されるコハク酸系またはコ  
ハク酸無水物系化合物で表面処理したものを使用する。

【化5】



【0023】

【化6】



シリルプロピル) ブチル] コハク酸無水物 (以下、KM という) を得た。

【0031】また、メルカプトコハク酸15gをγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン24.8gに溶解し、無水硫酸マグネシウム20gを加えて攪拌乾燥し、無水硫酸マグネシウムを濾別後、500mlフラスコに投入した。さらに、2, 2'-アゾビスイソバレロニトリル0.24gを加えて、常温下で攪拌しながら0.31/h rの乾燥窒素で30分間バブリングを行なった後、50℃で1時間、ついで60℃で1時間、さらに70℃で30分間、さらに80℃で1時間反応を行なった。得られた粗生成物を上記クロマトを用いて精製し、無色透明の1-[1-チオ-3-カルボニルオキシ(3-トリメトキシシリルプロピル) ブチル] コハク酸 (以下、KA-1という) を得た。同様にして、γ-メタクリオキシプロピルトリエトキシシランを用いて1-[1-チオ-3-カルボニルオキシ(3-トリエトキシシリルプロピル) ブチル] コハク酸 (以下、KA-2という) を得た。

【0032】ポリアミド樹脂として、ナイロン66樹脂 (昭和電工社製、テクニールA216) (以下、PA66という)、ナイロン6樹脂 (昭和電工社製、テクニールC216) (以下PA6という) およびナイロン66-6樹脂 (昭和電工社製、テクニールB216) (以下、PA66-6という) を使用した。

【0033】変性ポリオレフィンとして、MFRが1.0g/10分であるアイソタクチックポリプロピレンに無水マレイン酸を0.35重量%グラフトしたグラフト

変性物を使用した。

【0034】ポリプロピレン樹脂として、MFRが18g/10分であるポリプロピレン (昭和電工社製、ショウアロマーMA610H) を使用した。無機充填材として、直径13μ、長さ3mmのEガラス繊維を使用した。また、比較のため表面処理剤として、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (以下、S-1という)、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (以下、S-2という)、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (以下、S-3という)、ビニルトリエトキシシラン (以下、S-4という)、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (以下、S-5という)、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (以下、S-6) および3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン (以下、S-7という) を使用した。

【0035】実施例1~7、比較例1~7

表1に種類および配合量が示されているポリアミド樹脂、無機充填材および表面処理剤を用いて同方向2軸押出機で280℃で混練した。次に、混練物をASTM1号ダンベルに射出成形した。得られた成形品の引張強度を測定した。また、耐溶剤性試験を行ない、その後引張強度を測定した。これらの結果を表1に示す。なお、充填材の表面処理は、使用する表面処理剤の1%メタノール溶液を調整し、これに充填材を常温で1時間浸漬した後、30℃で真空乾燥を行なって実施した。

【0036】

【表1】

実施例 および 比較例 番号	ポリアミド樹脂		変性ポリオレフィン 配合量 (重量部)	ポリプロピレン 樹脂 配合量 (重量部)	無機充填剤 配合量 (重量部)	表面処理剤 種類	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐溶剤性 試験後 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
	種類	配合量 (重量部)						
実施例 1	PA66	100	7	36	16	KM	1250	1060
" 2	"	"	17	50	71	"	1600	1350
" 3	"	"	8	46	38	KA-1	1370	1140
" 4	"	"	10	90	86	KA-2	1420	1200
" 5	PA6	"	8	58	71	KA-1	1520	1280
" 6	"	"	25	0	31	KM	1600	1360
" 7	PA66-6	"	23	31	66	KA-2	1540	1180
比較例 1	PA66	100	7	36	16	S-1	1080	870
" 2	"	"	8	46	38	S-2	1060	840
" 3	PA66-6	"	23	31	66	S-3	1250	1010
" 4	PA66	"	8	46	38	S-4	1120	900
" 5	"	"	17	50	71	S-5	1270	1000
" 6	PA6	"	8	58	71	S-6	1250	1000
" 7	PA6	"	8	58	71	S-7	1290	1020

【0037】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、耐水性、耐溶剤性に優れ、かつ、良好な引張強度を有するので、自動車

部品、電気・電子機器部品、その他の工業部品の分野において有望である。

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 敏

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭

和電工株式会社川崎樹脂研究所内